



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 685 552 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **95401244.9**

(51) Int. Cl.⁶ : **C10G 45/40, C10G 69/04**

(22) Date de dépôt : **29.05.95**

(30) Priorité : **01.06.94 FR 9406708**

(43) Date de publication de la demande :
06.12.95 Bulletin 95/49

(84) Etats contractants désignés :
DE ES GB IT

(71) Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur : **Cosyns, Jean**
50, route d'Herbeville
F-78580 Maule (FR)
Inventeur : Cameron, Charles
6 rue Tournefort
F-75005 Paris (FR)

(54) Procédé et installation pour le traitement par hydrogénéation sélective d'une essence de craquage catalytique.

(57) L'invention concerne un procédé de traitement par hydrogénéation sélective de l'essence de craquage catalytique, avec un catalyseur comprenant 0,1 à 1 % poids de palladium déposé sur un support, à une température de 80-200 °C, une pression de 4-25 bar, une vitesse spatiale liquide de 1-10 h⁻¹. Il se produit également une isomérisation des oléfines primaires et secondaires en oléfines tertiaires permettant d'augmenter la quantité de produits éthérifiables et un adoucissement (transformation des mercaptans). L'essence obtenue présente une meilleure stabilité à l'oxydation et un indice d'octane amélioré.

L'installation selon l'invention comporte une unité d'hydrogénéation sélective placée entre le débutaniseur et un dépentaniseur ou un déhexaniseur.

upgrading
heavy cut

EP 0 685 552 A1

La production d'essence r formule répondant aux nouvelles normes d' nvironnement nécessite notamment qu l'on diminu leur concentrati n n oléfines, en aromatiqu s (surtout l benzène) et n soufre.

La diminution de la concentration en léfines est souvent obtenue par éthérification d s 2-méthyl butènes nt ritoamylméthyléth r voire parfois d s 2-méthylp ntén s t3-méthylp ntén -2 n tertiohexylméthyléther.

L'éthérification est ainsi un mani ère élégante d diminuer la ten ur n oléfines tout n les transformant en éthers à hauts indices d'octane recherche et moteur.

Cependant, la présence de dioléfines dans les essences de craquage catalytique entraîne une désactivation du catalyseur d'éthérification par formation de gommes, celles-ci provoquant également une dégradation de la qualité de l'éther produit.

On a donc développé un procédé qui permet d'hydrogénérer sélectivement les dioléfines en oléfines correspondantes, et de réaliser conjointement à l'hydrogénéation des dioléfines l'isomérisation au moins en partie des oléfines primaires et/ou secondaires en oléfines tertiaires et par exemple l'isomérisation du 3-méthylbutène-1 non éthérifiable en 2-méthylbutène-2 éthérifiable.

On a aussi découvert qu'il est possible d'adoucir au moins en partie l'essence de craquage catalytique par transformation des mercaptans en autre produits sulfurés grâce aux conditions particulières de l'invention et un agencement particulier du réacteur catalytique de la présente invention. Par adoucissement, on comprend une réaction d'addition d'oléfine sur un mercaptan.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de traitement par hydrogénéation sélective de l'essence de craquage catalytique, par mise au contact de la coupe C₅ -210°C avec un catalyseur comprenant 0,1 à 1 % de palladium déposé sur un support, sous une pression de 4-25 bar, à une température de 80-200 °C, avec un vitesse spatiale horaire du liquide (LHSV) de 1 à h⁻¹.

Le catalyseur doit comporter du palladium (0,1 à 1 % poids, et de préférence 0,2-0,5 % poids) déposé sur un support contenant au moins 50% d'alumine, et de préférence au moins 90%, et avantageusement ce support est de l'alumine pure.

Un autre métal peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que l'or (Au/Pd exprimé en poids supérieur ou égal à 0,1 et inférieur à 1, et de préférence compris entre 0,2 et 0,8).

Le catalyseur comporte ainsi essentiellement du palladium ou du palladium et de l'or.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogénérer les dioléfines. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre 80 et 200 °C, en particulier entre 130 et 200 °C et de préférence entre 150 et 170 °C.

La pression est suffisante pour maintenir la majeure partie de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur à savoir le plus généralement entre 4 et 25 bar et de préférence au-dessus de 10 bar. Une pression avantageuse est comprise entre 10-20 bar, et de préférence entre 12-16 bar.

La vitesse spatiale est dans ces conditions établie entre 1-10 h⁻¹, de préférence inférieure à 10 h⁻¹ et mieux entre 4 et moins de -10 h⁻¹.

On peut également injecter avec cette essence des traces d'oxygène en très faible concentration à savoir de l'ordre de 100 à 500 ppm mole.

L'invention concerne exclusivement des essences de craquage catalytique.

Contrairement aux essences de pyrolyse qui contiennent environ 50% de dioléfines la coupe essence de craquage catalytique contient généralement de 15 à 40 % d'oléfines (oléfines, dioléfines et cyclooléfines) avec une teneur en dioléfines conjuguées inférieure à 5% et généralement d'au plus 4%. Après hydrogénéation, la teneur en diènes est réduite à moins de 1000 ppm. La teneur en diène dans les coupes C5 et C6 après hydrogénération sélective est généralement réduite à moins de 250 ppm.

La teneur en cyclopentadiène dans une essence de craquage catalytique est inférieure à 1% pds, et généralement inférieure à 0,5% pds, alors qu'elle peut être de 20% pds dans une essence de vapocraquage.

La teneur en mercaptan est comprise entre 1 et 300 ppm, et généralement inférieure à 200 ppm.

Ces conditions particulières permettent d'opérer directement en aval du débutaniseur de l'essence de craquage catalytique sans qu'il soit nécessaire d'adoindre un préchauffeur ou une pompe de charge, et avec de préférence un seul réacteur.

L'invention a également pour objet une installation de traitement par hydrogénéation sélective d'une essence de craquage catalytique comprenant une unité de craquage catalytique suivie d'une unité de fractionnement pour séparer la fraction C₃-210 °C, un débutaniseur, puis une unité de séparation choisie parmi un dépentaniseur et un déhexaniseur, ladite installation comportant une unité d'hydrogénéation sélective placée entre le débutaniseur et l'unité de séparation.

La figure 1 schématise le procédé et l'installation selon l'invention.

D l'unité de craquage catalytique 1 , par exemple un craquage catalytique en lit fluid , sort un effluent qui est fractionné dans un unité 2 de fractionnement en une coupe gaz I (LCO), un coupe lourde (HCO) et un coupe contenant les hydrocarbures C₃ à 210 °C, de préférence C₃ à 180 °C et avantagusement C₃ à 160 °C et de façon la plus préférée C₃ à <160 °C (c'est-à-dire point final de coupe de 160 °C).

5 Dans la figure 1, un coup C₃-180°C est envoyée au débutaniseur 3 pour séparer la fraction C₃-C₄.

La coupe C₅-180°C obtenue (ou la coupe C₅-160 °C ou C₅-210 °C selon le fractionnement opéré), appelée coupe essence C₅₊ de craquage catalytique, est introduite dans une zone (ou l'unité) 4 d'hydrogénéation sélective selon l'invention, de l'hydrogène est également introduit par exemple par la conduite 5.

10 La coupe hydrogénée obtenue entre dans l'unité 6 de séparation qui est un dépentaniseur (séparation C₅) ou un déhexaniseur (séparation C₅-C₆). Il est obtenu donc une fraction C₅ ou une fraction C₅-C₆ qui est avantageusement envoyée à l'unité d'éthérisation, et une fraction C₇₊ envoyée au stockage essence.

Selon une réalisation de l'invention, le réacteur catalytique d'hydrogénéation 10 comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

15 Selon une réalisation préférée de l'invention, le réacteur catalytique d'hydrogénéation 10 est agencé de manière particulière comme l'indique la figure 2, à savoir deux zones catalytiques 11 et 12, la première 11 étant traversée par la charge liquide (et une quantité d'hydrogène, amenée par une tubulure 5, inférieure à la stoechiométrie nécessaire pour convertir toutes les dioléfines en mono oléfines) entrant par la tubulure 15; dans cette première zone, l'adoucissement a également lieu; la seconde 12 recevant la charge liquide provenant de la première zone (ainsi que le reste de l'hydrogène c'est-à-dire une quantité d'hydrogène suffisante pour convertir les dioléfines restant en mono oléfines et pour isomériser au moins en partie les oléfines primaires et secondaires en oléfines tertiaires) par exemple injecté par une tubulure latérale 13 et dispersé à l'aide d'un diffuseur approprié 14.

20 La proportion de la première zone (en volume) est tout au plus égale à 50 % de la somme des 2 zones et de préférence de 15 à 30 %.

Puisque l'unité d'hydrogénéation peut fonctionner à des pressions plus basses que celles exigées par le débutaniseur et puisque le dépentaniseur (ou déhexaniseur) ne demande pas une pression de 13 à 15 bar, la circulation de la charge à travers l'installation est obtenue grâce à une légère dépressurisation à la sortie de l'unité d'hydrogénéation. Ceci permet un fonctionnement sans pompes additionnelles.

25 La température élevée du fond du débutaniseur et la grande activité des catalyseurs utilisés dans l'invention permettent à l'unité d'hydrogénéation sélective de coupe C₅₊ de craquage catalytique de fonctionner sans four de préchauffage de la charge et d'être très compacte. Ceci conduit à une unité à faible investissement et à grande flexibilité ce qui lui confère des avantages uniques.

30 Comparé à des unités classiques d'hydrogénéation, le nouveau procédé selon l'invention d'hydrogénéation sélective de l'essence de craquage catalytique ne requiert ni pompes de charge ou de recyclage, ni four de préchauffage. Comparé à une unité d'hydrogénéation sélective dans une colonne de distillation, le nouveau procédé offre une flexibilité bien plus grande en isolant le catalyseur de la colonne de distillation, ce qui permet de remplacer le catalyseur sans arrêter les unités situées en aval. Il permet aussi au catalyseur de fournir une activité plus importante, grâce à des températures et pressions plus élevées que celles obtenues dans le dépentaniseur.

35 Par ailleurs, le nouveau procédé permet de traiter simultanément les coupes C₅, C₆ et C₇-210°C. Ceci permet donc le prétraitement avant éthérisation des coupes C₅ et C₆ grâce à une hydrogénéation sélective flexible et peu coûteuse. Ce procédé permet d'obtenir le maximum de précurseurs d'éthers en C₅ et C₆ et de plus diminuer la quantité d'antioxydants à utiliser dans l'essence traitée.

40 Il est en effet réalisé, selon la présente invention, non seulement l'hydrogénéation sélective des dioléfines mais également l'isomérisation des oléfines primaires et secondaires en oléfines tertiaires (ex. 3-méthylbutène-1 en 2-méthylbutène-2 et 2-méthylbutène-1).

Ce procédé permet donc d'améliorer la quantité de produits éthérisables, donc le rendement de production d'éthers tel que le tertioamyléther par exemple. Il améliore aussi la qualité de l'essence produite, qui présente une meilleure stabilité à l'oxydation ainsi qu'un indice d'octane amélioré.

45 L'exemple ci-après illustre l'invention.

On dispose de 100 cm³ de catalyseur LD265 de la société Procatalyse contenant 0,3 % poids de palladium supporté sur l'alumine dans un tube d'acier inoxydable de 1,9 cm de diamètre. Ce catalyseur est utilisé couramment pour l'hydrogénéation des coupes C₃ et C₄ de FCC et de vapocraquage.

50 Le catalyseur est activé par réduction sous hydrogène à un débit de 30 l/h pendant 5 heures à 200 °C. L'installation est refroidie sous azote à 150 °C avant d'injecter l'essence de FCC ayant les propriétés indiquées dans le tableau 1. Le réacteur est ensuite pressurisé à 14 bar et l'essence est injectée dans le fond du réacteur

(100 cm³/heur donc une V VH de 1 h⁻¹).

Une quantité d'hydrogène correspondant à un rapport molaire H₂/dioléfines de 1,6 est injecté. Le mélange charge/hydrogène traverse le lit catalytique en écoulement ascendant. Les résultats obtenus sont indiqués et sont montrés dans la table au 2.

5 L'effet de la vitesse spatial est déterminé en augmentant la V VH à 5 h⁻¹ (exemplaire 2) puis à 10 h⁻¹ (exemple 3) tout en gardant le rapport molaire H₂/dioléfines à 1,6.

L'effet de diminuer le rapport molaire H₂/dioléfines est montré dans l'exemple 4 où ce rapport est de 1,4 et la V VH liquide est de 10 h⁻¹.

10 Une autre série de tests catalytiques a été effectuée pour illustrer la présente invention. La zone catalytique est coupée en deux lits séparés, donc 25 cm³ dans la première zone et 75 cm³ de LD265 dans la deuxième. On procède comme précédemment décrit dans l'exemple 4 sauf la quantité d'hydrogène injectée dans le réacteur avec la charge représente un rapport molaire de 0,9. Un dispositif d'injection entre les deux lits permet l'ajout d'une quantité supplémentaire d'hydrogène correspondante à un rapport molaire de 0,5 par rapport à la quantité de dioléfines initialement présentes dans l'essence brut de FCC, exemple 5.

15 On constate que l'addition étagée de l'hydrogène dans les conditions préconisées dans la présente invention permet non seulement d'améliorer la conversion des dioléfines (montrer par une augmentation de la période d'induction) mais également d'augmenter la quantité de précurseurs de TAME (i.e. 2-méthylbutène-1 et 2-méthylbutène-2) et d'adoucir, au moins partiellement, l'essence de FCC.

20 Tableau 1. Coupe essence brute de FCC

| | | |
|----|---|--------------|
| | Point Initial | 20°C |
| | Point final | 166°C |
| 25 | S (total) | 224 ppm |
| | S (mercaptan) | 72 ppm |
| | Indice de brome | 67 |
| 30 | MAV | 20 |
| | Paraffines | 29,9 % poids |
| | Olefins, dioléfines, cyclooléfines | 38,4 % poids |
| 35 | Naphtènes | 9,1 % poids |
| | Aromatics | 22,6 % poids |
| | coupe C ₅ , total | 29,5 % poids |
| 40 | C ₅ , non saturé | 15,5 % poids |
| | C ₅ , produits étherifiables | 6,2 % poids |
| | coupe C ₆ , total | 22,3 % poids |
| 45 | C ₆ , non saturé | 9,8 % poids |
| | C ₆ , produits étherifiables | 3,6 % poids |

50

55

Tableau 2. Exemple de l'invention

| Exemple | numéro | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|---------|
| 5 | V VH liquide, h ⁻¹ | 1 | 5 | 10 | 10 | 10 |
| | rapport molaire H ₂ /dioléfines | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,4 | 0,9+0,5 |
| 10 | S (mercaptan), ppm | 64 | 64 | 62 | 64 | 28 |
| | Indice de brome | 56 | 56 | 56 | 58 | 60 |
| 15 | C ₅ , produits étherifiables, % poids | 6.4 | 6.4 | 6.3 | 6.2 | 6.5 |
| | C ₅ , rendement en étherifiables | 103 % | 103 % | 102 % | 100 % | 105 % |
| 20 | C ₆ , produits étherifiables, % poids | 3.75 | 3.75 | 3.7 | 3.65 | 3.8 |
| | C ₆ , rendement en étherifiables | 104 % | 104 % | 103 % | 101 % | 106 % |
| | C ₆ ⁺ , période d'induction (min) | 470 | 470 | 440 | 435 | 480 |

Revendications

- 1 - Procédé de traitement par hydrogénéation sélective de l'essence de craquage catalytique ayant une teneur en dioléfines inférieure à 5%, une teneur en cyclopentadiène inférieure à 1% et une teneur en mercaptan comprise entre 1 et 300 ppm, caractérisé en ce que la coupe essence C₅-210°C est mise au contact, sous une pression de 4-25 bar, à une température de 80-200 °C, avec une LHSV de 1-10 h⁻¹, avec un catalyseur comprenant 0,1 à 1 % poids de palladium déposé sur un support contenant au moins 50% d'alumine.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur contient 0,2-0,5 % poids de palladium.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support contient au moins 90 % d'alumine.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est de l'alumine pure.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur contient également de l'or, dans un rapport pondéral Au/Pd supérieur ou égal à 0,1 et inférieur à 1.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température est comprise entre 130 et 200 °C.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température est comprise entre 150 et 170 °C.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 10 et 20 bar.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression est comprise entre 12 et 16 bar.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la LHSV est comprise entre 4 et 10 h⁻¹.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le point final de la coupe est de 180 °C.
- 12 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le point final de la coupe est de 160 °C.
- 13 - Installation pour le traitement par hydrogénéation sélective d'une essence de craquage catalytique comprenant une unité de craquage catalytique suivie d'une unité de fractionnement pour séparer une coupe C₅-210 °C, un débutaniseur, puis une unité de séparation choisie parmi un dépentaniseur et un déhexaniseur, installation caractérisée en ce que une unité d'hydrogénéation sélective est placée entre le débutaniseur et l'unité de séparation.
- 14 - Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'unité d'hydrogénéation sélective est constituée d'un réacteur comprenant deux zones catalytiques, la première étant traversée par la charge liquide

t une quantité d'hydrogène inférieure à la stoechiométrie, la seconde recevant la charge liquide provenant de la première zone ainsi que le reste de l'hydrogène injecté par une tubulure latérale.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

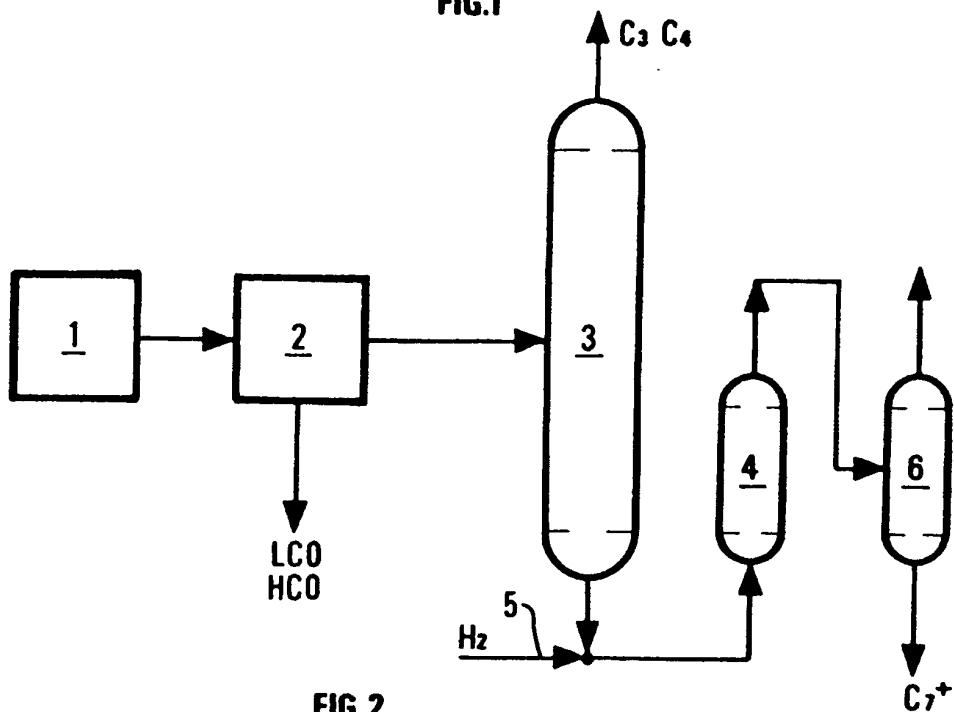
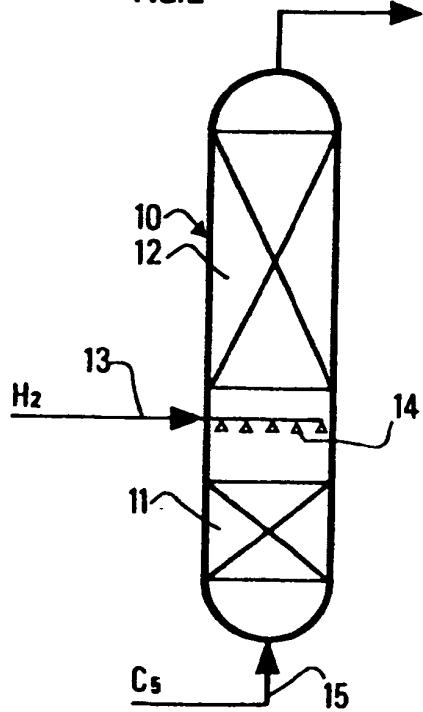


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

N° de la demande
EP 95 40 1244

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI) |
| X | GB,A,1 565 754 (BP) * le document en entier * | 1-4, 6-12 | C10G45/40 C10G69/04 |
| Y | --- | 14 | |
| X | FR,A,2 482 953 (IFP) * page 1, ligne 4 - ligne 25; revendications 1-5 * | 1-3, 5-12 | |
| X | EP,A,0 564 329 (IFP) * page 1, ligne 17; revendications 1-11 * | 1-3, 6-12 | |
| X | GB,A,2 053 959 (IFP) * le document en entier * | 1-3, 6-12 | |
| Y | GB,A,1 346 778 (BP) * le document en entier * | 14 | |
| A | EP,A,0 554 151 (IFP) * revendications 1-6; figure 2 * | 14 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI) |
| | | | C10G |
| <p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> | | | |
| Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | |
| LA HAYE | 31 Août 1995 | Michiels, P | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrivé-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |